

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/076079 A1

(51)国際特許分類⁷: G03F 7/004, C08G 59/32, G03F 7/027

(KOYANAGI, Hiroo) [JP/JP]; 〒1750092 東京都板橋区赤塚3-3 1-9 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/001817

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22)国際出願日: 2005年2月8日 (08.02.2005)

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(26)国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(30)優先権データ:
特願2004-031953 2004年2月9日 (09.02.2004) JP

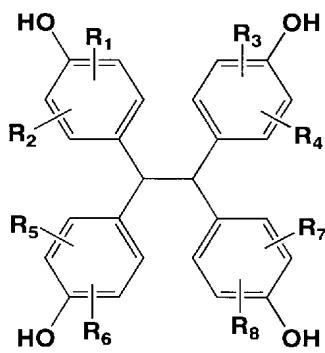
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 田中竜太郎 (TANAKA, Ryutaro) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-33-5 Tokyo (JP). 中西政隆 (NAKANISHI, Masataka) [JP/JP]; 〒3300835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2丁目336 Saitama (JP). 赤塚泰昌 (AKATSUKA, Yasumasa) [JP/JP]; 〒3360964 埼玉県さいたま市緑区東大門2-21-2 Saitama (JP). 小柳敬夫

(54)Title: PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54)発明の名称: 感光性樹脂組成物並びにその硬化物



(1)

(57)Abstract: Disclosed is a photosensitive resin composition with excellent photosensitivity whose cured product is excellent in adhesiveness, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, gold plating resistance and the like. Also disclosed is such a cured product. Specifically disclosed is a photosensitive resin composition containing a resin (A) soluble in an aqueous alkaline solution, a crosslinking agent (B), a photopolymerization initiator (C) and a curing agent (D) wherein the curing agent (D) is an epoxy compound obtained by glycidylating a compound containing not less than 80% of a tetraphenylethane derivative represented by the following formula (1). (1) [In the formula, R₁-R₈ independently represent a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkyl group or a halogen atom.]

(57)要約: 【課題】光感度に優れ、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等に優れた感光性樹脂組成物並びにその硬化物を提供する。【解決手段】アルカリ水溶

液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、硬化剤(D)を含有してなる感光性樹脂組成物において、該硬化剤(D)が、下記式(1) [式中、R₁~R₈は各々独立に水素原子、C₁~C₄のアルキル基またはハロゲン原子を示す]で表されるテトラフェニルエタン誘導体を80%以上含有する化合物をグリシジル化してなるエポキシ化合物である感光性樹脂組成物。

WO 2005/076079 A1

明 細 書

感光性樹脂組成物並びにその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、テトラフェニルエタン誘導体のグリシジル化物を硬化剤として用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物に関するものである。更に詳細には、プリント配線板用ソルダーレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁材料、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、ドライフィルムレジスト、メッキレジスト、感光性光導波路等として有用な、現像性、耐熱性、熱安定性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える液状またはドライフィルム型樹脂組成物、並びにその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 感光性を有するエポキシカルボキシレート化合物を用いた感光性樹脂組成物は、環境的、熱的、力学的性質や基材に対する接着性等種々の特性のバランスに優れている。このため古くから、塗料・コーティング、接着剤等の分野で用いられてきた。最近では、電気・電子部品製造用途やプリント基板製造用途等の広い工業分野で使用され、ますますその応用範囲が広がりつつある。しかしながら、この応用分野の拡大に伴い、エポキシカルボキシレート化合物を用いた感光性樹脂組成物に耐熱性、密着性等の高い機能の付加が要求されるようになり、電気・電子部品製造用途やプリント基板製造用途を中心に種々の感光性樹脂組成物の開発が進められている。

[0003] プリント配線板は携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められ、それに伴いソルダーレジストへの要求も増え高度となり、従来の要求よりも、更に耐熱性、熱安定性を保ちながら基板密着性、高絶縁性、無電解金メッキ性に耐えうる性能が要求されているが、現在市販されているソルダーレジストではこれら要求に十分に対応できてはいない。例えば、特許文献1にはノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、架橋剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーマスク組成物が記載されている。しかしながら、この組成物の硬化物では十分な耐熱性、密着性、耐メッキ性が

得られなかつた。また、特許文献2には、ウレタン変性ビニルエステル樹脂を含有する光重合性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、この組成物の硬化物では、フレキシブル性は得られるが、十分な耐熱性、密着性が得られなかつた。特許文献3、4及び5には、純度の高いテトラフェニルエタン誘導体のグリシジル化物の物質及びその合成法について記載されているが、感光性樹脂組成物についての記載はない。特許文献6及び7では、テトラフェニルエタン誘導体のグリシジル化物を感光性樹脂組成物の硬化剤の一例として挙げているが、使用している該化合物の純度が低く、該感光性樹脂組成物では十分な感光性、現像性、熱安定性、解像度、耐熱性を得ることができない。

[0004] 特許文献1:特開昭61-243869号公報

特許文献2:特開平9-52925号公報

特許文献3:特許第3573530号公報

特許文献4:特開平9-3162号公報

特許文献5:特開2004-10877号公報

特許文献6:特開平10-20493号公報

特許文献7:特開2004-12810号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] プリント配線板は携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーマスクへの要求も増え高度となり、従来の要求よりも、より密着性、ハンダ耐熱性、無電解金メッキ耐性等に耐えうる性能が要求されており、現在市販されているソルダーマスクでは、これら要求に十分に対応できていない。本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分な耐熱性を有し、高絶縁性で密着性、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

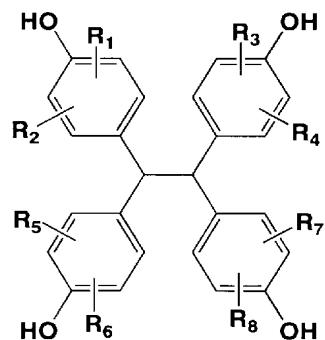
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記の課題を解決するため、銳意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

1) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、硬化剤(D)を含有してなる感光性樹脂組成物において、該硬化剤(D)が、下記式(1)

[0007] [化1]



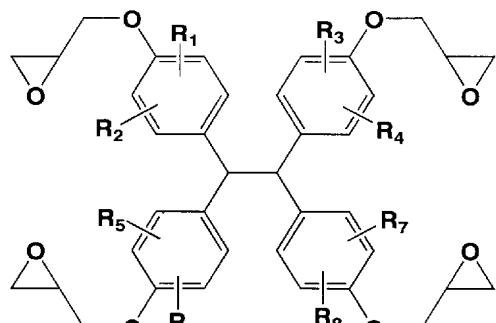
(1)

[0008] [式中、R₁～R₈は各々独立に水素原子、C1～C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]

で表されるテトラフェニルエタン誘導体を80%以上含有する化合物をグリシジル化してなるエポキシ化合物である感光性樹脂組成物；

[0009] 2) 硬化剤(D)であるエポキシ化合物が、式(1)のR₁～R₈がすべて水素原子であるテトラフェニルエタン誘導体をグリシジル化してなる化合物であり、且つ、そのエポキシ当量が120～200g／当量である化合物である上記1)記載の感光性樹脂組成物；
3) 硬化剤(D)であるエポキシ化合物が、下記式(2)

[0010] [化2]



(2)

[0011] [式中、R₁～R₈は各々独立に水素原子、C1～C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]

で表される化合物であり、且つ、該化合物の硬化剤(D)中の含有率が60モル%以上である上記1)記載の感光性樹脂組成物；

[0012] 4)硬化剤(D)が、その軟化点あるいは融点が80°C以上であることを特徴とする上記1)～3)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物；
5)硬化剤(D)が、その1重量%メチルエチルケトン溶液の400nmにおける光透過率が10%以上であることを特徴とする上記1)～3)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物；

[0013] 6)アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシート化合物と、多塩基酸無水物(c)との反応生成物である上記1)～5)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物；

7)アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシート化合物、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び任意成分としてのジオール化合物(g)の反応生成物である上記1)～5)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物；

[0014] 8)上記1)～7)に記載の感光性樹脂組成物の硬化物；

9) 上記8)記載の硬化物の層を有する基材;

10) 上記9)記載の基材を有する物品;

に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の感光性樹脂組成物は、タック性に優れ、紫外線等の活性エネルギー線の露光により硬化し得られる硬化物の形成において光感度性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成でき、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化物は、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性、絶縁性、耐PCT性、耐熱衝撃性等も十分に満足するものであり、特に、プリント配線板用ソルダーレジストに適する感光性樹脂組成物であり、また、光導波路形成用感光性樹脂組成物としても適している。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、及び上記式(1)[式中、R₁—R₈は各々独立に水素原子、C1—C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]で表されるテトラフェニルエタン誘導体を80%以上含有する化合物をグリシジル化してなるエポキシ化合物である硬化剤(D)を含有するものである。

[0017] 本発明の感光性樹脂組成物に含有されるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)としては、アルカリ水溶液で溶解する樹脂であれば特に限定されないが、特に分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物(c)との反応生成物、あるいは、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び任意成分としてのジオール化合物(g)の反応生成物等の樹脂が好ましい。

[0018] 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)とは、特にエポキシ当量が100～900g/当量のエポキシ化合物が望ましい。エポキシ当量が100g/当

量未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が小さく成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる場合が有り、また、エポキシ当量が900g／当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)との反応において、その導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

[0019] 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペントジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0020] フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンN-770(大日本インキ化学工業(株)製)、D. E. N438(ダウ・ケミカル社製)、エピコート154(油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN-201、RE-306(いずれも日本化薬(株)製)等が挙げられる。

[0021] クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S(いずれも日本化薬(株)製)、UVR-6650(ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195(住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0022] トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えば、EPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H(いずれも日本化薬(株)製)、TACTIX-742(ダウ・ケミカル社製)、エピコートE1032H60(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。

[0023] ジシクロペントジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンEXA-7200(大日本インキ化学工業(株)製)、TACTIX-556(ダウ・ケミカル社製)等が挙げられる。

[0024] ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、エピコート828、エピコート1001(いずれも油化シェルエポキシ(株)製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、D. E. R-331(ダウ・ケミカル社製)、YD-8125(東都化成社製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170(東都化

成社製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0025] ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000、NC-3000-H(いすれも日本化薬(株)製)等のビフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000(油化シェルエポキシ(株)製)等のビキシレノール型エポキシ樹脂、YL-6121(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。

[0026] ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンN-880(大日本インキ化学工業(株)製)、エピコートE157S75(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。

[0027] ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えば、NC-7000(日本化薬(株)製)、EXA-4750(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0028] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、EHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0029] 複素環式エポキシ樹脂としては、例えば、TEPIC(日産化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0030] 上記の分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)としては、例えば、アクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物等が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば、(メタ)アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物等が挙げられ、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸が特に好ましい。

[0031] 上記の多塩基酸無水物(c)としては、分子中に1個以上の酸無水物構造を有するものであれば全て用いることができ、例えば、無水コハク酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールービス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンービス(アンヒド

ロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物または3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等が挙げられる。

[0032] アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)として好ましい反応生成物は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)との反応(以下第一の反応といふ)により生成するアルコール性水酸基を有するエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物(c)を反応(以下第二の反応といふ)して得られる。

[0033] 第一の反応は、無溶剤もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル(例えば、グルタル酸ジメチル等)、コハク酸ジアルキル(例えば、コハク酸ジメチル等)、アジピン酸ジアルキル(例えば、アジピン酸ジメチル等)等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には下記の架橋剤(B)等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

[0034] この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有

するモノカルボン酸(b)を、エポキシ化合物(a)1当量に対し80～120当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を引き起こす恐れや最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の熱安定性が低くなる恐れがある。

[0035] 反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒を使用する場合、その使用量は反応物に対して0.1～10重量%である。その際の反応温度は60～150°Cであり、また、反応時間は好ましくは5～60時間である。使用する触媒の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、塩化トリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリフェニルホスфин、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

[0036] また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等を使用するのが好ましい。

[0037] 第一の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸価が1mg・KOH/g以下、好ましくは0.5mg・KOH/g以下となった時点を終点とする。

[0038] 本発明において固形分酸価とは、樹脂1g中のカルボン酸の酸性を中和するのに必要な水酸化カリウムの量(mg)であり、また、酸価とは樹脂を含む溶液1gを中和するのに必要な水酸化カリウムの量(mg)であり、JIS K0070に準じて、通常の中和滴定法により測定される。また、溶液中の樹脂の濃度がわかれば、溶液の酸価から固形分酸価を計算して求めることもできる。

[0039] 第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に多塩基酸無水物(c)を反応させるエステル化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒を使用する場合、その使用量は反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては、40～120°Cであり、また、反応時間は、好ましくは5～60時間である。

[0040] 多塩基酸無水物(c)の仕込み量としては、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の固形分酸価が50～150mg・KOH/gとなるような計算値を添加するのが好ましい。固形

分酸価が50mg・KOH／g未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分となり、パターニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターニングができなくなる恐れがある。また、固形分酸価が150mg・KOH／gを超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

[0041] アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)として好ましい反応生成物を得る反応における分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)としては特に限定されないが、エポキシ当量が100～900g／当量のエポキシ化合物が望ましい。エポキシ当量が100g／当量未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が小さく成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる場合が有り、また、エポキシ当量が900g／当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)との反応においてその導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

[0042] 本発明においてエポキシ当量とは、通常用いられている意味と同じであり、1g当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物の質量のことであり、g／当量の単位で表し、JIS K 7236記載の方法等により測定される。

[0043] 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハログノ化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレ

ングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0044] これらエポキシ化合物のうち、市販品としては、例えば、エピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン(株)製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304(いずれも三井化学(株)製)、DER-331、DER-332、DER-324(いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850(いずれも大日本インキ(株)製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、RE-310S(日本化薬(株)製)、YD-8125(東都化成(株)製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170(いずれも東都化成(株)製)、エピクロン830、エピクロン835(いずれも大日本インキ(株)製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBPA-DGE(丸善石油化学(株)製)、リカレジンHBE-100(新日本理化(株)製)等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、DER-513、DER-514、DER-542(いずれもダウ・ケミカル社製)等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021(ダイセル(株)製)、リカレジンDME-100(新日本理化(株)製)、EX-216(ナガセ化成(株)製)等の脂環式エポキシ樹脂、ED-503(旭電化(株)製)、リカレジンW-100(新日本理化(株)製)、EX-212、EX-214、EX-850(いずれもナガセ化成(株)製)等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLEP-50、FLEP-60(いずれも東レチオコール(株)製)等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000(ジャパンエポキシレジン(株)製)等のビフェノール型エポキシ化合物等が挙げられる。

[0045] 上記のジイソシアネート化合物(e)としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されず、また、複数のジイソシアネート化合物を用いてよい。中でも柔軟性等の点から、具体的には例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、

イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンまたはノルボルナン-ジイソシアネートメチル等が好ましい。

[0046] 上記の分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)としては、分子中にアルコール性水酸基またはフェノール性水酸基と、カルボキシリ基を同時に有するジオール化合物であれば全て用いることができるが、アルカリ水溶液現像性に優れたアルコール性水酸基が特に好ましく、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等が挙げられる。

[0047] 上記の任意成分としてのジオール化合物(g)とは、2個の水酸基が2個の相違なる炭素原子に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物であれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロヘンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 2-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、末端に水酸基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有しポリスチレンを側鎖に持つマクロモノマー、末端に水酸基を有しポリスチレン-アクリロニトリル共重合体を側鎖に持つマクロモノマー等のジオール化合物もしくは、これらのジオール化合物とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のオキサイド類との反応物が挙げられる。

[0048] 本発明のアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)として好ましい反応生成物は、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)との反応(以下第三の反応という)により生成するアルコール性水酸基を有するエポキシカルボキシレート化合物、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)をウレタン化反応(以下第四の反応という)

して得られる。この時、任意成分としてジオール化合物(g)を加えて反応させてもよい。

[0049] 第三の反応は、無溶剤もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレンジコールジメチルエーテル、ジプロピレンジコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル(例えば、グルタル酸ジメチル等)、コハク酸ジアルキル(例えば、コハク酸ジメチル等)、アジピン酸ジアルキル(例えば、アジピン酸ジメチル等)等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には下記の架橋剤(B)等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

[0050] この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)を、エポキシ化合物(d)1当量に対し80ー120当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を引き起こす恐れや最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の熱安定性が低くなる恐れがある。

[0051] 反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒を使用する場合、その使用量は反応物に対して0.1ー10重量%である。その際の反応温度は60ー150°Cであり、また、反応時間は好ましくは5ー60時間である。使用する触媒の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、塩化トリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリフェニルホスфин、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

[0052] また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキ

ノン、ハイドロキノン、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン等を使用するのが好ましい。

[0053] 第三の反応は、適宜サンプリングしながらサンプルの酸価が1mg・KOH／g以下、好ましくは0. 5mg・KOH／g以下となった時点を終点とする。

[0054] 第四の反応は、第三の反応終了後、反応液に分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び任意成分としてのジオール化合物(g)を加えた後、更にジイソシアネート化合物(e)を徐々に加え反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒を使用する場合、その使用量は反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また、反応時間は、好ましくは5～60時間である。
更に、この際に記したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。

[0055] 第四の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外線吸収スペクトルにおける 2250cm^{-1} 付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

[0056] 分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)の仕込み量としては、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の固体分酸価が50～150mg・KOH／gとなるような計算値を添加すればよい。固体分酸価が50mg・KOH／g未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分であり、パターニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターニングができなくなる恐れがある。また、固体分酸価が150mg・KOH／gを超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

[0057] ジイソシアネート化合物(e)の仕込み量としては、(第三の反応により生成したエポキシカルボキシレート化合物のモル数+化合物(f)のモル数+任意のジオール化合物(g)のモル数)／化合物(e)のモル数の比が1～5の範囲になるように仕込むことが好ましい。この値が1未満の場合、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の末端にイソシアネートが残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が低くなりタック性の問題や低感度という問題が生じる恐れがある。

[0058] 本発明のアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に溶剤を使用した場合、これを適

当な方法で除去することにより、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)を単離することができる。

[0059] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15～70重量%、好ましくは20～60重量%である。

[0060] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤(B)としては(メタ)アクリレート類等が挙げられ、具体的には例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸の酸無水物(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYAR AD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノまたはポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0061] これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2～40重量%、好ましくは、5～30重量%である。

[0062] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(C)の具体例としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類;アセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等のアセトフェノン類;2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類;2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類;アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類;ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフิด、4, 4'-ビスマチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類;2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等が挙げられる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1~30重量%、好ましくは2~25重量%である。

[0063] これらの光重合開始剤(C)は、単独または2種以上の混合物として使用でき、更にはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等の第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤等と組み合わせて使用することができる。これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤(C)に対して100%以下の添加量が好ましい。

[0064] 本発明の感光性樹脂組成物に使用する硬化剤(D)は、上記式(1)[式中、 $R_1 \sim R_8$ は各々独立に水素原子、C1~C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]で表されるテトラフェニルエタン誘導体を80%以上含有する化合物をグリシジル化してなるエポキシ化合物である。感光性樹脂組成物を塗布し光硬化した樹脂塗膜に残存するカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基とが加熱により反応し、硬化剤(D)により強固な薬品耐性等を有する高性能な硬化塗膜が得られる。

[0065] 上記式(1)における $R_1 \sim R_8$ においてC1~C4のアルキル基とは、具体的には例え

ば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

[0066] 上記式(1)における $R_1 \sim R_8$ においてハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0067] 上記エポキシ化合物は公知の方法によっても合成できる。即ち、グリオキザールとフェノール類を縮合することで得られるテトラフェニルエタン誘導体をグリシジル化することで得られる。

[0068] グリオキザールと縮合するフェノール類としては、具体的には、フェノール、レゾルシノール、ハイドロキノン等の無置換フェノール類、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、シクロヘキシルフェノール、キシレノール、メチルプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、アリルフェノール、アミノフェノール等の置換フェノール類、臭素化フェノール等のハロゲン原子を有する置換フェノール類等が挙げられる。また、これらのフェノール類は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらのフェノール類に位置異性体が存在する場合、すべての異性体は本発明に使用可能である。フェノール類としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールが好ましく、特にフェノールが好ましい。

[0069] 本発明の感光性樹脂組成物に含有する硬化剤(D)であるエポキシ化合物を得るためのテトラフェニルエタン誘導体としては、 $R_1 \sim R_8$ がすべて水素原子である化合物が好ましく、市場より入手可能な該テトラフェニルエタン誘導体としてはTEP-DF(旭有機材(株)製)が望ましい。

[0070] 次に、テトラフェニルエタン誘導体のグリシジル化について説明する。

上記のテトラフェニルエタン誘導体と過剰のエピハロヒドリンにアルカリ金属水酸化物を添加し、または添加しながら20～120°Cの温度で反応させる。該アルカリ金属水酸化物はその水溶液として使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応混合物内に添加すると共に減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリンを溜出させ、溜出液を分液して水を除去し、エピハロヒドリンを

反応系内に連続的に戻す方法でもよい。

[0071] また、テトラフェニルエタン誘導体とエピハロヒドリンに、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩を添加し、50～150℃で反応させて得られるハロヒドリンエーテル化物に、アルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、20～120℃の温度で反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。

[0072] 通常これらの反応において使用されるエピハロヒドリンの量は、テトラフェニルエタン誘導体のフェノール性水酸基1当量に対し、通常1～20モル、好ましくは1.5～10モルである。アルカリ金属水酸化物の使用量は、テトラフェニルエタン誘導体のフェノール性水酸基1当量に対し0.8～1.5モル、好ましくは0.9～1.1モルである。更に、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノール等のアルコール類の他、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等を添加して反応を行うことが好ましい。

[0073] アルコール類を添加する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対して2～40重量%が好ましく、特に4～30重量%が好ましい。また、非プロトン性極性溶媒を添加する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対して5～100重量%が好ましく、特に10～90重量%が好ましい。

[0074] これらのグリシジル化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、エピハロヒドリンや溶媒等を除去することによりエポキシ化合物を得ることができる。更に、メチルイソブチルケトン等の溶媒に加熱溶解後、冷却する晶析法により結晶としてエポキシ化合物を得ることができる。

[0075] また、必要により以下の処理を行う。得られたエポキシ樹脂を疎水性溶剤に溶解し、原料として用いたテトラフェニルエタン誘導体のフェノール性水酸基1モルに対し0.025～0.3モルのアルカリ金属水酸化物を加え、好ましくは40～90℃で30分～3時間攪拌し、脱ハロゲン化反応を行う。この際、アルカリ金属水酸化物は5～50重量%水溶液を用いることが好ましい。該疎水性溶剤としては、具体的に例えば、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、メチルイソブチルケトン、トルエンが好ましい。これらは単独もしくは混合して使用可能である。反応終了後

、得られた溶液を数回水洗した後、疎水性溶剤を減圧下で留去することにより目的とするエポキシ化合物を得ることができる。更に、上記と同様な晶析法により結晶として得ることもできる。

[0076] 本発明の感光性樹脂組成物に含有される硬化剤(D)であるエポキシ化合物は、上記式(2)[式中、 $R_1 \sim R_8$ は各々独立に水素原子、C1～C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]で表される化合物であり、且つ、硬化剤(D)中の含有率が60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上が更に好ましい。

[0077] 式(2)におけるC1～C4のアルキル基またはハロゲン原子としては、上記式(1)におけるそれぞれと同様である。

[0078] 硬化剤(D)に含まれる他の成分とは、エピハロヒドリンとテトラフェニルエタン誘導体との反応の際に副生する化合物等であり、主にフェノール性水酸基のエポキシ基への付加物である。

[0079] また、硬化剤(D)であるエポキシ化合物は、 $R_1 \sim R_8$ の置換基がすべて水素原子であるテトラフェニルエタン誘導体を80%以上含有する化合物をグリシジル化して得られる化合物で、そのエポキシ当量は120～200g／当量の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくは155～180g／当量の範囲にある化合物である。

[0080] 本発明の感光性樹脂組成物に含有される硬化剤(D)の添加割合としては、該感光性樹脂組成物に含有されるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の固形分酸価と使用量から計算された当量の200%以下の量が好ましい。この量が200%を超えると現像性が著しく低下する恐れがあり好ましくない。

[0081] また、本発明の感光性樹脂組成物に含有される硬化剤(D)の軟化点あるいは融点が80°C以上であることが好ましい。特に融点が100°C以上であることが好ましく、150°C以上であることが殊更好ましい。

[0082] また、本発明の感光性樹脂組成物に含有される硬化剤(D)の1重量%メチルエチルケトン溶液の400nmにおける光透過率が10%以上であることが好ましく、30%以上であることが特に好ましい。市場より入手可能なエポキシ樹脂としてYDG414(東都化成(株)製)、エピコート1031S(ジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられるが、いずれも400nm以下の吸光度が非常に大きく(即ち、0.1重量%メチルエチ

ルケトン溶液を用いた場合の光透過率0.0%)、これらを感光性樹脂組成物に用いた場合、光重合開始剤(C)の吸収極大波長が通常400nm以下であるため、該感光性樹脂組成物の現像性等の硬化物性において極端に性能が劣るものとなる。

[0083] 本発明の感光性樹脂組成物には、更に必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレー等の充填剤、エロジル等のチキソトロピー付与剤;フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン等の着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤;ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等を組成物の諸性能を高める目的で添加することができる。

[0084] 本発明の感光性樹脂組成物に含有される硬化剤(D)は、液状型レジストとして使用する際には予め前記の樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。即ち、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と硬化剤(D)を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

[0085] 本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、硬化剤(D)を含有する。

[0086] 本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じてフィラー、添加剤等を配合して感光層とし、これを支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチしてドライフィルムレジストとして使用することができ、この場合、使用する際に保護フィルムを剥離して基板にラミネート後、露光を行い支持フィルムを剥離して現像を行う。

[0087] 本発明の感光性樹脂組成物は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

[0088] 本発明の感光性樹脂組成物の硬化物も本発明に含まれる。本発明の感光性樹脂組成物は紫外線等のエネルギー線を照射することにより硬化する。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができ、例えば、紫外線を照射する場

合には低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。

[0089] 本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば、レジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント配線板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光基材に利用され、これらの基材も本発明に含まれる。この硬化物の層の膜厚は0.5～160 μm程度、好ましくは1～100 μm程度である。

[0090] これらの基材を有する物品も本発明に含まれ、その具体例としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。

[0091] 本発明の感光性樹脂組成物を用いたプリント配線板は、例えば、次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、次いで通常50～110°C、好ましくは60～100°Cの温度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10～2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を下記の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じて更に紫外線を照射し、次いで、通常100～200°C、好ましくは140～180°Cの温度で加熱処理することにより、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

[0092] 上記の現像に使用されるアルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液や水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液等が挙げられる。

[0093] 本発明のアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)はアルカリ水溶液に可溶であるが、前記した溶媒にも可溶であり、ソルダーレジスト、メッキレジスト等に使用した場合、溶剤で

現像することも可能である。

実施例

[0094] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでない。

[0095] 合成例1

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬(株)製 EOCN-103S(多官能クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量:215. 0g／当量)を860. 0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)としてアクリル酸(分子量:72. 06)を288. 3g、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを492. 1g、熱重合禁止剤として2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールを4. 921g及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを4. 921g仕込み、98°Cの温度で反応液の酸価が0. 5mg·KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物を得た。

[0096] 次いで、この反応液に、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを169. 8g、多塩基酸無水物(c)としてテトラヒドロ無水フタル酸201. 6g仕込み、95°Cで4時間反応させ、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)67重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をA-1とする)。酸価を測定したところ、69. 4mg·KOH/g(固体分酸価:103. 6mg·KOH/g)であった。

[0097] 合成例2

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)として、日本化薬(株)製 RE-310S(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:184. 0g／当量)を368. 0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)としてアクリル酸(分子量:72. 06)を141. 2g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを1. 02g及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを1. 53g仕込み、98°Cの温度で反応液の酸価が0. 5mg·KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(理論分子量:509. 2)を得た。

[0098] 次いでこの反応液に、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを755. 5g、分子

中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)として、2, 2-ビス(ジメチロール)-プロピオン酸(分子量:134. 16)を268. 3g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノンを1. 08g、任意成分としてのジオール化合物(g)としてスピログリコール(分子量:304. 38)を140. 3g加え、45°Cに昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(e)としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(分子量:210. 27)485. 2gを反応温度が65°Cを超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80°Cに上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、 2250cm^{-1} 付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をA-2とする)。酸価を測定したところ、52. 0mg·KOH/g(固形分酸価:80. 0mg·KOH/g)であった。

[0099] 合成例3

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスバージを施しながら、TE P-DF(旭有機材工業(株)製、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン含有量 99%体;高分解能液体クロマトグラフィー(HPLC)にてUV254nmで測定)149g、エピクロルヒドリン555g、メタノール111gを仕込み溶解させた。70°Cに加熱しフレーク状水酸化ナトリウム60gを100分かけて分割添加し、その後、更に70°Cで75分間反応させた。反応終了後ロータリエバボレーターを使用し130°C、5mmHgの加熱減圧下で、過剰のエピクロルヒドリンとメタノールを溜去し、残留物に470gのメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

[0100] このメチルイソブチルケトン溶液を70°Cに加熱し、メタノール23gと30重量%の水酸化ナトリウム水溶液10gを添加し1時間反応させた後、洗浄液のpHが中性となるまで水洗を繰り返した。水層を分離除去し、ロータリーエバボレーターを使用して有機層から加熱減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-グリジルオキシフェニル)エタンのモル分率が74%(HPLCにより測定)であるエポキシ化合物(D-1)219gを得た。エポキシ当量は170g/当量、150°Cにおける溶融粘度(150°Cにおけるコーンプレート法により測定;測定器:コーンプレート(ICI)高温粘度計 (RESEARCH EQUIPMENT(LONDON)LTD. 製)、コーンNo. :3(測定範囲0~2. 00Pa·s)、試料量:0. 155±0. 01g)は0. 4ポイズ、軟化点(JIS K-7

234に基づき測定)は81.4°Cであった。

[0101] 合成例4

温度計、冷却官、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスバージを施しながらTEP-DF(旭有機材工業(株)製、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン含有量 99%体;HPLCにてUV254nmで測定)300g、エピクロルヒドリン1110g、メタノール240gを仕込み溶解させた。70°Cに加熱しフレーク状水酸化ナトリウム120gを100分かけて分割添加し、その後、更に70°Cで60分間反応させた。反応終了後、水450部で二回洗浄し、得られた有機層から加熱減圧下過剰のエピクロロヒドリン等を留去し、メチルイソブチルケトン1500gに還流条件下溶解し、4°Cまで徐々に冷却し、そのまま24時間静置した。得られた結晶をろ過・乾燥することで目的とするエポキシ化合物(D-2)294g(エポキシ当量は165g/当量、融点は174度、1,1,2,2-テトラキス(グリジルオキシフェニル)エタンの含有率は87面積%;HPLCにてUV254nmで測定、1重量%メチルエチルケトン溶液の400nmにおける光透過率は≥99%)が無色の結晶として得られた。

[0102] 実施例1、2、3

合成例3で得られた硬化剤(D-1)または合成例4で得られた硬化剤(D-2)を用い、合成例1で得られた(A-1)、合成例2で得られた(A-2)等を表1に示す配合割合で混合し、必要に応じて3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により乾燥膜厚が15-25 μmの厚さになるようにプリント基板に塗布し、塗膜を80°Cの熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置((株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用い回路パターンの描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150°Cの熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。塗膜についてタック性的試験を、現像を行って現像性、解像度の試験を、得られた硬化物について、光感度、表面光沢、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性、耐PCT性、耐熱衝撃性の試験を行なった。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

[0103] (タック性) 基板に塗布した乾燥後の塗膜に脱脂綿をこすりつけ、塗膜のタック性を評価した。

○……脱脂綿は張り付かない。

×……脱脂綿の糸くずが膜に張り付く。

[0104] (現像性) 下記の評価基準を使用した。

○……現像時、完全にインキが除去され現像できた。

×……現像時、現像されない部分がある。

[0105] (解像性) 乾燥後の塗膜に $50 \mu\text{m}$ のネガパターンを密着させ、積算光量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

○……パターンエッジが直線で、解像されている。

×……剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

[0106] (光感度) 乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(コダック社製)を密着させ積算光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

[0107] (表面光沢) 乾燥後の塗膜に $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○……曇りが全く見られない。

×……若干の曇りが見られる。

[0108] (密着性) JIS K5400に準じて、試験片に 1mm のごばん目を100個作りセロハン粘着テープによりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○……剥れのないもの。

×……剥離するもの。

[0109] (鉛筆硬度) JIS K5400に準じて評価を行った。

[0110] (耐溶剤性) 試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○……塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×……塗膜にフクレや剥離のあるもの。

[0111] (耐酸性) 試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○……塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×……塗膜にフクレや剥離のあるもの。

[0112] (耐熱性) 試験片にロジン系ラックスを塗布し260°Cの半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○……塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×……塗膜にフクレや剥離のあるもの。

[0113] (耐金メッキ性) 試験基板を、30°Cの酸性脱脂液(日本マクダーミット製、Metex L-5Bの20vol%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、水洗した。次に、この基板を30°Cの触媒液(メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液)に7分間浸漬し、水洗し、85°Cのニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を95°Cの金メッキ液(メルテックス製、オウロレクトロレスUP 15vol%とシアン化金カリウム 3vol%の水溶液、pH6)に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に60°Cの温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○……全く異常が無いもの。

× ……若干剥がれが観られたもの。

[0114] (耐PCT性) 試験基板を121°C、2気圧の水中で96時間放置し、外観に異常がないか確認した後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○ ……塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

× ……塗膜にフクレや剥離があるもの。

[0115] (耐熱衝撃性) 試験片を、-55°C／30分、125°C／30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○ ……塗膜にクラックの発生のないもの。

× ……塗膜にクラックが発生したもの。

[0116] 比較例1、2

実施例1、2、3の硬化剤の替わりに日産化学(株)製TEPIC(比較例1)またはジャパンエポキシレジン(株)製エピコート1031S(比較例2)を用い、表1'に示す配合割合で混合し比較用の感光性樹脂組成物を得た。これから実施例と同様にして硬化膜を得た。実施例と同様に試験を行い、それらの結果を表2に示す。

[0117]

表1

	注	実施例		
		1	2	3
樹脂溶液				
A-1		51. 80		51. 80
A-2			51. 80	
架橋剤(B)				
DPHA	* 1	3. 38		3. 38
HX-220	* 2		3. 38	
光重合開始剤(C)				
イルガキュア-907	* 3	4. 50	4. 50	4. 50
DETX-S	* 4	0. 45	0. 45	0. 45
硬化剤(D)				
D-1		17. 62	17. 62	
D-2				17. 62
熱硬化触媒				
メラミン		1. 00	1. 00	1. 00
フィラー				
硫酸バリウム		15. 15	15. 15	15. 15
フタロシアニンブルー		0. 45	0. 45	0. 45
添加剤				
BYK-354	* 7	0. 39	0. 39	0. 39
KS-66	* 8	0. 39	0. 39	0. 39
溶剤				
CA	* 9	4. 87	4. 87	4. 87

[0118]

表1'

	注	比較例	
		1	2
樹脂溶液			
A-1		51. 80	51. 80
架橋剤(B)			
DPHA	* 1	3. 38	3. 38
光重合開始剤(C)			
イルガキュアー907	* 3	4. 50	4. 50
DETX-S	* 4	0. 45	0. 45
硬化剤(D)			
TEPIC	* 5	17. 62	
エピコート1031S	* 6		17. 62
熱硬化触媒			
メラミン		1. 00	1. 00
フッラー			
硫酸バリウム		15. 15	15. 15
フタロシアニンブルー		0. 45	0. 45
添加剤			
BYK-354	* 7	0. 39	0. 39
KS-66	* 8	0. 39	0. 39
溶剤			
CA	* 9	4. 87	4. 87

[0119] 注

- 1 日本化薬(株)製:ジペンタエリスリトールポリアクリレート
- 2 日本化薬(株)製: ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート
- 3 Vantico社製:2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン
- 4 日本化薬(株)製:2, 4-ジエチルチオキサントン
- 5 日産化学(株)製:トリグリシジルイソシアヌレート
- 6 ジャパンエポキシレジン(株)製:エピコート1031S
- 7 ビックケミー社製:レベリング剤
- 8 信越化学(株)製:消泡剤
- 9 カルビトールアセテート

[0120]

表2

評価項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
タック性	○	○	○	○	×
現像性	○	○	○	○	×
解像性	○	○	○	○	×
光感度	12	8	12	11	5
表面光沢	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	×
鉛筆硬度	8H	4H	8H	7H	6H
耐溶剤性	○	○	○	×	×
耐酸性	○	○	○	×	○
耐熱性	○	○	○	○	○
耐金メッキ性	○	○	○	○	○
耐PCT性	○	○	○	×	○
耐熱衝撃性	○	○	○	×	○

[0121] 上記の結果から明らかなように、硬化剤として一般式(1)で示される化合物をグリシル化してなるエポキシ化合物を含む本発明の感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、耐溶剤性、耐酸性、耐PCT性に特に優れ、また、硬化物表面にクラックが発生せず、本発明の感光性樹脂組成物は特にプリント基板用感光性樹脂組成物として有用である。一方、市販のエポキシ化合物であるエピコート1031Sを硬化剤とする比較例2では、タック性、現像性、解像性、密着性が本発明の感光性樹脂組成物並びにその硬化物に比べて劣っている。

[0122] 実施例3:ドライフィルムの調製

合成例2に記載のアルカリ水可溶性樹脂溶液(A-2)の溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルに変えた樹脂54.44g、架橋剤(B)としてHX-220(商品名:日本化薬(株)製 ジアクリレート単量体)3.54g、光重合開始剤(C)としてイルガキュアー907(チバスペシャリティーケミカルズ社製)を4.72g及びカヤキュアーDETX-S(日本化薬(株)製)を0.47g、硬化成分として合成例4で得られた(D-2)を14.83g、熱硬化触媒としてメラミンを1.05g及び濃度調整溶媒としてメチルエチルケトンを20.95g加え、ビーズミルにて混練し均一に分散させレジスト樹脂組成物を得た。

[0123] 得られた組成物をロールコート法により、支持フィルムとなるポリエチレンテレフタートフィルムに均一に塗布し、温度70°Cの熱風乾燥炉を通過させ、厚さ30 μmの樹

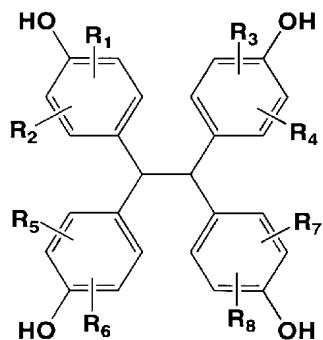
脂層を形成した後、この樹脂層上に保護フィルムとなるポリエチレンフィルムを貼り付けドライフィルムを得た。得られたドライフィルムをポリイミドプリント基板(銅回路厚:12 μ m、ポリイミドフィルム厚:25 μ m)に、温度80°Cの加熱ロールを用いて、保護フィルムを剥離しながら樹脂層を基板全面に貼り付けた。次いで、紫外線露光装置((株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用い回路パターンの描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150°Cの熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、前記の試験と同様に、光感度、表面光沢、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性の試験を行なったところ表2の実施例2とほぼ同等の結果となった。

[0124] この結果から明らかなように、硬化剤として一般式(1)で示される化合物を含む本発明の感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、ドライフィルムとして用いても、タック性が無く現像性に優れ、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、プリント基板用感光性樹脂組成物として優れている。

請求の範囲

[1] アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、硬化剤(D)を含有してなる感光性樹脂組成物において、該硬化剤(D)が、下記式(1)

[化1]



(1)

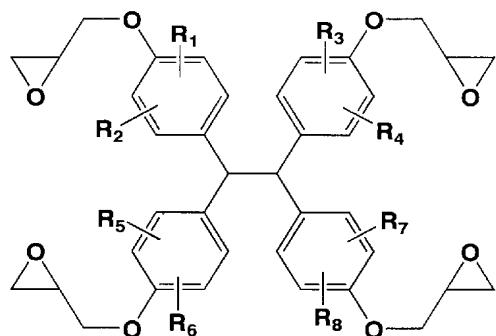
[式中、R₁–R₈は各々独立に水素原子、C1–C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]

で表されるテトラフェニルエタン誘導体を80%以上含有する化合物をグリシジル化してなるエポキシ化合物である感光性樹脂組成物。

[2] 硬化剤(D)であるエポキシ化合物が、式(1)のR₁–R₈がすべて水素原子であるテトラフェニルエタン誘導体をグリシジル化してなる化合物であり、且つ、そのエポキシ当量が120～200g／当量である化合物である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

[3] 硬化剤(D)であるエポキシ化合物が、下記式(2)

[化2]



[式中、R₁～R₈は各々独立に水素原子、C1～C4のアルキル基またはハロゲン原子を示す]

で表される化合物であり、且つ、該化合物の硬化剤(D)中の含有率が60モル%以上である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

- [4] 硬化剤(D)が、その軟化点あるいは融点が80°C以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [5] 硬化剤(D)が、その1重量%メチルエチルケトン溶液の400nmにおける光透過率が10%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [6] アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物(c)との反応生成物である請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [7] アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び任意成分としてのジオール化合物(g)の反応生成物である請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [8] 請求項1～7に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。
- [9] 請求項8記載の硬化物の層を有する基材。

[10] 請求項9記載の基材を有する物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/004, C08G59/32, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004, C08G59/32, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-20493 A (Ciba-Geigy Japan Ltd.), 23 January, 1998 (23.01.98), Claims 1, 4, 10 & WO 98/00759 A1 & US 6399277 B1	1-6, 8-10 7
X	JP 2004-12810 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims 1 to 14 (Family: none)	1-6, 8-10 7
X	JP 2002-90994 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claim 2; Par. Nos. [0004], [0025] (Family: none)	1-6, 8-10 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2005 (28.04.05)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001817

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/032089 A1 (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 17 April, 2003 (17.04.03), Claim 1; page 7, lines 13 to 19 (Family: none)	1-6, 8-10 7
X	JP 2000-284477 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 13 October, 2000 (13.10.00), Claims 1 to 6; Par. No. [0028] (Family: none)	1-5, 8-10 6, 7
Y	WO 02/094904 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 November, 2002 (28.11.02), Claims 1, 15 to 19 & JP 2003-155320 A	1-7, 9-10
Y	JP 2003-122001 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims 1, 16 to 19 (Family: none)	1-7, 9-10
Y	JP 9-3162 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-10877 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims 1, 16 to 19 (Family: none)	1-10
A	JP 2-173751 A (Tamura Kaken Kabushiki Kaisha), 05 July, 1990 (05.07.90), Claim 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.7 G03F7/004, C08G59/32, G03F7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.7 G03F7/004, C08G59/32, G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-20493 A (日本チバガイギー株式会社) 1998.01.23	1-6, 8-10
Y	請求項 1, 4, 10 &WO 98/00759 A1 &US 6399277 B1	7
X	JP 2004-12810 A (昭和電工株式会社) 2004.01.15, 請求項 1-14 (ファミリーなし)	1-6, 8-10
Y		7
X	JP 2002-90994 A (昭和高分子株式会社) 2002.03.27, 請求項 2, 段落 番号 0004, 0025 (ファミリーなし)	1-6, 8-10
Y		7

■ C欄の続きにも文献が列挙されている。

■ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 裕美

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H 9515

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2003/032089 A1 (太陽インキ製造株式会社) 2003. 04. 17, 請求項	1-6, 8-10
Y	1, 第 7 頁第 13-19 行 (ファミリーなし)	7
X	JP 2000-284477 A (太陽インキ製造株式会社) 2000. 10. 13, 請求項 1-6,	1-5, 8-10
Y	段落番号 0028 (ファミリーなし)	6, 7
Y	WO 02/094904 A1 (日本化薬株式会社) 2002. 11. 28, 特許請求の範囲 1, 15-19 & JP 2003-155320 A	1-7, 9-10
Y	JP 2003-122001 A (日本化薬株式会社) 2003. 04. 25, 請求項 1, 16-19 (ファミリーなし)	1-7, 9-10
Y	JP 9-3162 A (日本化薬株式会社) 1997. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2004-10877 A (日本化薬株式会社) 2004. 01. 15, 請求項 1, 16-19 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2-173751 A (タムラ化研株式会社) 1990. 07. 05, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-10